

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

平2-167790

⑬ Int. Cl. 6

B 41 M 5/26
G 11 B 7/24

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成2年(1990)6月28日

A

8120-5D

6715-2H B 41 M 5/26

X

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全6頁)

⑭ 発明の名称 情報記録媒体

⑮ 特 願 昭63-322080

⑯ 出 願 昭63(1988)12月22日

⑰ 発明者 小林 忠 神奈川県川崎市幸区柳町70番地 株式会社東芝柳町工場内
 ⑱ 出願人 株式会社 東芝 神奈川県川崎市幸区堀川町72番地
 ⑲ 代理人 弁理士 鈴江 武彦 外2名

明細書

1. 発明の名称

情報記録媒体

2. 特許請求の範囲

基板と、光ビームの照射によって照射部分が平衡相と非平衡相との間で相変化する記録層とを有する情報記録媒体であって、前記記録層は、一般式 ($I_{\alpha} \propto S^{\alpha} T^{\alpha}$) $_{0.00001}^{10000}$ M $^{\alpha}$ (ただし、 x, y, z, α は原子%、 $x + y + z = 100$ であり、 $0.4 \leq x \leq 60, 2 \leq y \leq 27, 23 \leq z \leq 47, 0 < \alpha \leq 20$ の範囲内にあり、MはCr, Co, Mn, 及びMgからなる群から選択される少なくとも1種の元素である) で表される組成の合金で形成されていることを特徴とする情報記録媒体。

3. 発明の詳細な説明

【発明の目的】

(産業上の利用分野)

この発明は、レーザビーム等の光ビームを記録層に照射し、その照射条件によって照射部分に

相変化を誘起させて情報を記録・消去し、この相変化に伴う反射率、透過率等の光学特性の変化を検出することにより情報を再生する情報記録媒体に関する。このような情報記録媒体としては、光ディスク又は光カード等がある。

(従来の技術及び発明が解決しようとする課題)

従来、所謂レーザブル光ディスク等の情報の消去が可能な情報記録媒体として、相変化型のものが広く知られている。この相変化型情報記録媒体は、例えば、ガラス又はプラスチック(ポリカーボネート樹脂、ポリメチルメタクリレート樹脂等)からなる基板と、この基板上に形成された記録層とを備えている。この記録層を形成する材料としては、例えばGeTe等のカルコゲナイト系合金が知られており、これらは異なる条件の光ビーム(例えばレーザビーム)を照射することにより、例えば結晶と非晶質との間で可逆的に相変化するので、この相変化を利用して情報を記録及び消去し、これらの相変化に伴う反射率又は透過

車等の光学的特性の変化を利用して情報を読み取ることができる。

このような記録層としては、光ビームの照射条件によって相変化が生じ易い共晶組成を有する材料や金属間化合物を形成する材料が適している。

しかしながら、従来、相変化型情報記録媒体の記録層として用いられているGeTe等の合金は、一応上述の条件は満足するものの、未だ情報記録媒体として十分な特性を保持しているとは言えない。特に、初期化、記録及び消去を高速化することが望まれている。また、結晶-非晶質間の相変化により情報を記録・消去する場合には、通常記録部分が非晶質になるが、一般に非晶質は比較的安定性が低いため、非晶質状態をより安定化することも要求されている。更に、信頼性を一層向上させることも要求されている。

この発明はかかる事情に鑑みてなされたものであって、初期化、記録及び消去を高速化することができ、記録した情報が安定であり、更に信頼性が高い情報記録媒体を提供することを目的とする。

記録層としての条件を満たす材料である。また、上述のMで示される元素は、20原子%よりも低い範囲で含有させることによりIn-Sb-Te合金の結晶化温度を上昇させて、非晶質状態の安定性が向上する。また、これらの元素を添加することにより耐酸化性が改善され、信頼性が向上する。更に、上述の組成の材料は非晶質化しやすいことに加えて結晶化速度が大きいので、初期化、記録及び消去の高速化を達成することができる。

(実施例)

以下、添付図面を参照してこの発明について具体的に説明する。第1図はこの発明の実施例に係る情報記録媒体を示す断面図である。基板1はポリオレフィン、エポキシ、ポリカーボネート(PC)、ポリメチルメタクリレート(PMMA)等のプラスチック、又はガラス等、この技術分野で通常用いられる材料で形成されている。この基板1の上に、保護層3、記録層2、保護層4及び保護層5がこの順に形成されている。

[発明の構成]

(課題を解決するための手段)

この発明に係る情報記録媒体は、基板と、光ビームの照射によって照射部分が平衡相と非平衡相との間で相変化する記録層とを有する情報記録媒体であって、前記記録層は、一般式 $(In_x Sb_y Te_z)_{100-\alpha} M$ (ただし、x, y, z, α は原子%、 $x + y + z = 100$ であり、夫々 $40 \leq x \leq 60$ 、 $2 \leq y \leq 27$ 、 $23 \leq z \leq 47$ 、 $0 < \alpha \leq 20$ の範囲内にあり、MはCr, Co, Mn, 及びMgからなる群から選択される少なくとも1種の元素である) で表される組成の合金で形成されていることを特徴とする。

(作用)

In-Sb-Te系において

$In_x Sb_y Te_z$ 、 $In_x Sb_3 Te_7$ 及び $In_4 Sb_3 Te_3$ の組成を有する金属間化合物は、非晶質化しやすいという利点を有しているので、この組成又はこの近傍組成にMを添加した上述の組成の合金は、前述のような相変化型記録媒体の

保護層3及び保護層4は、記録層2を挟むように配設されており、有機高分子材料、例えばPMMA、ポリスチレン等の熱可塑性樹脂若しくは紫外線硬化樹脂(所謂2P樹脂)、又は SiO_2 、 Al_2O_3 、 AlN 、 ZnS 、若しくは ZrO_3 等の誘電体で形成される。これら保護層3、4は記録層2が空気中の水分の影響を受けることを未然に防止する作用、及び記録・消去の際にレーザビーム等の光ビームにより記録層2の照射部分が飛散したり穴が形成されてしまうことを防止する作用を有している。これら保護層3、4はスピンドルコート法、蒸着法、スパッタリング法等によって好適に形成することができる。なお、これら保護層3、4の厚みは10μ乃至数十μmであることが好ましい。

保護層5は情報記録媒体取扱う際の表面での傷やはこり等を防止するために配設されるもので、スピンドルコート法等により紫外線硬化樹脂を塗布し、これに紫外線を照射して硬化させること等により形成される。この保護層5の層厚は100μ乃至

数十 μm であることが好ましい。なお、保護層3, 4, 5は設けることが好ましいが、必ずしも設けなくてもよい。

記録層2は、 $(\text{In}_x\text{Sb}_y\text{Te}_z)_{100-\alpha}\text{M}$ 。(ただし、 x, y, z, α は原子%、 $x+y+z=100$ であり、夫々 $40 \leq x \leq 60$ 、 $2 \leq y \leq 27$ 、 $23 \leq z \leq 47$ 、 $0 < \alpha \leq 20$ の範囲内にあり、MはCr, Co, Mn, 及びMgからなる群から選択される少なくとも1種の元素である)で表される組成の合金で形成されており、蒸着法、スパッタリング法等によって好適に形成することができる。なお、合金ターゲットを使用して蒸着又はスパッタリングする場合には、ターゲット組成と実際形成される膜の組成とに差があることを考慮する必要がある。また、多元同時蒸着又は多元同時スパッタリング等によって成膜することもできる。記録層2の層厚は100乃至3000人であることが好ましい。

記録層2を構成する

$(\text{In}_x\text{Sb}_y\text{Te}_z)_{100-\alpha}\text{M}$ は、照射する

光ビームの条件を変えることにより平衡相と非平衡相(非晶質相、準安定結晶相等)との間で相変化し得る材料であり、In, Sb, 及びTeが非晶質化しやすい金属間化合物 In_3SbTe_2 , $\text{In}_2\text{Sb}_3\text{Te}_7$ 及び In_4SbTe_3 の近傍組成であることから非平衡相としての非晶質状態の安定性が優れている。また、結晶化速度が大きく、且つ非晶質化しやすいことから初期化、記録及び消去速度が大きい。更に、Cr, Co, Mn, 又はMgの存在により耐酸化性が高い。

次に、第2図及び第3図を参照しながらこの実施例に係る情報記録媒体の記録層の形成方法の一例について説明する。第2図はこの実施例の記録層を形成するために用いられるスパッタリング装置の概略構成を示す斜断面図、第3図はその横断面図である。図中10は真空容器を示し、この真空容器10はその底面にガス導入ポート11及びガス排出ポート12を有している。ガス排出ポート12は排気装置13に接続されており、この排気装置13により排出ポート12を介して真空容

器10内が排気される。また、ガス導入ポート11はアルゴンガスボンベ14に接続されており、このボンベ14から真空容器10内にガス導入ポート11を介してスパッタリングガスとしてのアルゴンガスが導入される。真空容器10内の上部には、基板支持用の円板状の回転基台15がその面を水平にして配設されており、その下面に基板1が支持され、図示しないモータによって回転されるようになっている。また、真空容器10内の底部近傍には、基台15に対向するように、夫々記録層の構成する所定元素で形成されたスパッタリング源21, 22, 23が配設されており、各スパッタリング源には図示しない高周波電源が接続されている。これらスパッタリング源21, 22, 23の情報には、夫々モニタ装置24, 25, 26が設けられており、これらモニタ装置により各スパッタリング源からのスパッタリング量をモニタし、記録層が所定の組成になるように各スパッタリング源に投入する電力量を調節するようになっている。

このようなスパッタリング装置においては、先ず、排気装置により真空容器10内を例えば 10^{-6} Torrまで排気する。次いで、ガス導入ポート11を介して容器10内にアルゴンガスを導入しつつ、排気装置13の排気量を調節して真空容器10内を所定圧力のアルゴンガス雰囲気に保持する。この状態で、基板1を回転させつつ、スパッタリング源21, 22, 23に所定時間所定の電力を印加する。これにより、基板1に所定組成の記録層が形成される。なお、保護層を形成する場合には、記録層2の形成に先立ち、保護層の組成に調整されたスパッタリング源を用いて上述したようにスパッタリングするこにより基板1上に保護層3を形成し、その後記録層2を形成し、更に保護層3を形成する場合と同様の条件で記録層2の上に保護層4を形成することができる。

次に、この発明の情報記録媒体における初期化、並びに、情報の記録、消去及び再生について説明する。

初期化

記録層2は成膜直後に通常非品質であるが、情報を記録するためには結晶である必要があるので、レーザビーム等の光ビームを記録層2に全面照射して加熱徐冷し、記録層2を結晶化する。

記録

高出力でパルス幅が短い光ビームを記録層2に照射し、照射部分を加熱急冷して非品質に相変化させ、記録マークを形成する。

消去

記録層2に形成された記録マーク部に、記録の際よりも低出力でパルス幅が長い光ビームを照射して記録マーク部を結晶に相変化させ、情報を消去する。

再生

情報を記録した記録層2に比較的弱い光ビームを照射し、記録マーク部と非記録部との間の光学的特性、例えば反射率の差を検出して情報を読み取る。

なお、この発明に係る情報記録媒体は、結晶化

れているが、上述のように、これら金属間化合物の近傍組成においても非品質状態をとり得ることができ、レーザビームの照射条件を選択することにより記録・消去する相変化型の記録層として利用し得ることが確認された。

試験例2

試験例1の組成範囲の $In_x Sb_y Te_z$ に対して、Cr, Co, Mn, 及び Mg を各々添加したサンプルを作成した。その結果、いずれのサンプルにおいても、結晶化温度の増加を示した。

これらの添加元素の中で、Cr, Co, Mn は、いずれも融点が高い材料であり、Cr が 1863℃、Co が 1494℃、Mn が 1246℃である。結晶化温度は、通常、非品質合金の絶対温度で示した融点の 1/2 ~ 2/3 の温度となることが知られているから、これら元素の添加により合金の融点が増加し、それに伴い結晶化温度が増加したものと考えられる。

また、Mg は融点が 649℃と低いが活性な元素であるため、In, Sb, Te との結合を生じ

速度が大きいことからオーバーライトが可能である。オーバーライトとは、単一の光源から放射されるレーザビーム等の光ビームを、第4図に示すように2段階のパワーレベル P_g (消去) 及び P_w (記録) の間でパワー変調して、消去パワーレベルの光ビームに記録パワーレベルのパルスを重畳させ、既に記録された情報を消去しながら新しい情報を重ね書きすることである。

次に、この発明の試験例について説明する。

試験例1

耐熱ガラス基板上に、第2図及び第3図に示すスパッタリング装置により、種々の組成の $In_x Sb_y Te_z$ 合金薄膜を形成し、X線回折によりこれら薄膜の構造を確認した。第5図の3元系組成図において斜線で示す範囲、すなわち $40 \leq x \leq 60$ 、 $2 \leq y \leq 27$ 、 $23 \leq z \leq 47$ の組成範囲で確認した結果、いずれも成膜直後に非品質であった。この組成範囲において、非品質化しやすい金属間化合物として $In_3 SbTe_2$ 、 $In_9 Sb_3 Te_7$ 及び $In_4 SbTe_3$ が知ら

やすいため、Mg の添加により結晶化温度が増加したものと考えられる。

従って、Cr, Co, Mn, 及び Mg は $In_x Sb_y Te_z$ の非品質状態を安定化させる効果があることが確認された。

試験例3

試験例2で作成したサンプルに対し、照射条件を変えながら基板側からレーザビームを照射し、結晶化速度を調べた。第6図に Cr を 1.5, 10, 20, 30 原子% 添加したサンプルにおける結果について示す。第6図は横軸に照射するレーザビームのパルス幅をとり、縦軸に反射率変化量をとて、これらの関係を示すグラフである。このグラフにおいて、反射率の変化が非品質と結晶との間の相変化に対応する。なお、第6図は照射するレーザビームのパワーが 7 mW の場合である。この第6図に示すように、Cr が無添加の場合に比較し、Cr 5% では結晶化速度が速くなり、10%, 20% では逆に結晶化速度が低下した。更に、Cr 30% では結晶化速度が $1 \mu m/sec$ 以

上となり、反射率の変化量も大きく減少した。これはCrの添加により融点が増加するため、相変化に要するエネルギーが増加したためと考えられる。実用性を考えると結晶化速度が1 $\mu\text{m/sec}$ 以下が望ましいので、Crの添加量としては20原子%以下が適当である。

Crの代りに、Co, Mn, 及びMgを夫々添加した合金を形成したサンプルについて同様の試験を行なった結果、同様な結果が得られ、これらについても実用上添加量が20%以下が適当であることが確認された。

また、これらの元素は、いくつか組合わせて添加しても同様の効果を得ることができる。この場合にもトータルの添加量が20%を超えると記録感度が低下し、実用上20%以下が適当である。

試験例4

試験例2で作成したサンプルのうち、Cr, Co, Mn, 及びMgを夫々5原子%添加したものと、これら元素を添加しないサンプルを75°C, 80%RHの条件下に保持し、その際の表面酸化

なお、この実施例においては基板として平板状のものを使用した例について示したが、これに限らず、テープ状、又はドラム状等種々の形態をとることが可能である。

【発明の効果】

この発明によれば、記録層が非晶質化しやすい金属間化合物In_xSb_yTe_z, In_xSb_yTe_z及びIn_xSb_yTe_z、及びその近傍組成を基本にし、結晶化温度を向上させるM元素を添加しているので、非平衡相である非晶質状態の記録マークの安定性に優れ、また初期化、記録及び消去を高速で実施することができる。また、M元素の添加により記録層の耐酸化性が向上し、信頼性を著しく高くすることができる。

4. 図面の簡単な説明

第1図はこの発明の実施例に係る情報記録媒体を示す断面図、第2図は記録層を形成するための装置の概略構成を示す縦断面図、第3図はその横断面図、第4図はオーバーライトの際のレーザーピームのパワーを示す図、第5図はこの発明に係る

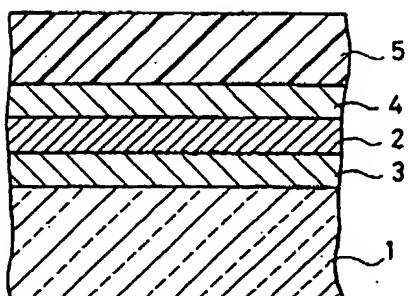
率の経時変化を測定した。第7図にその結果を示す。第7図は各サンプルにおける反射率の経時変化を示すグラフである。この第7図に示すように、Cr等を添加しないIn_xSb_yTe_z合金は時間を経るに従って、徐々に反射率の低下を示すことがわかる。これに対し、各々Cr, Co, Mn, 及びMgを5原子%添加したサンプルは試験開始直後にわずかの反射率低下があるものの、その後1000時間経過するまで殆ど反射率が変化しなかった。これは、In_xSb_yTe_z合金にこれらCr等の元素を添加することにより耐酸化性が向上し、記録層の信頼性が改善されたことを示すものである。

以上の結果から、上述の範囲の(In_xSb_yTe_z)_{100-x}M_x合金を相変化型の記録層として使用することが可能なこと、このような記録層はM元素の添加に伴って非晶質状態の安定性が増加すること、結晶化速度が1 $\mu\text{m/sec}$ 以下と高速であること、及びM元素の存在により耐酸化性が向上することが確認された。

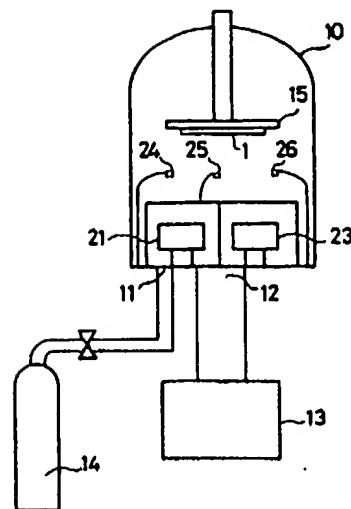
情報記録媒体の記録層の基本となるIn-Sb-Te3元合金の組成範囲を示す組成図、第6図は照射するレーザーピームのパルス幅と反射率変化量との関係を示すグラフ図、第7図はこの発明の実施例に係るサンプルの環境試験の際の反射率の経時変化を示すグラフ図である。

1: 基板、2: 記録層、3, 4, 5: 保護層。

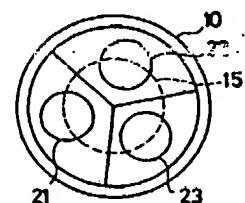
出願人代理人弁理士鈴江武吉



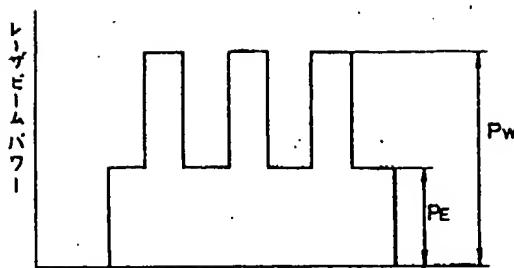
第 1 図



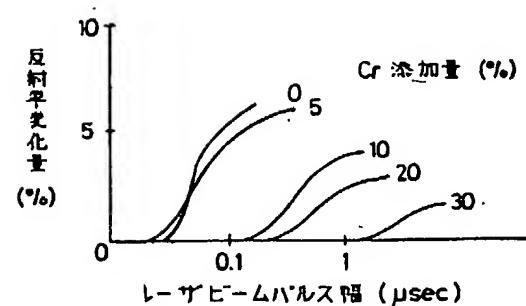
第 2 図



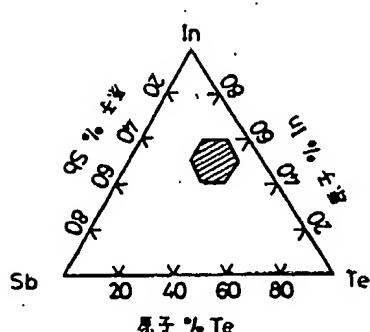
第 3 図



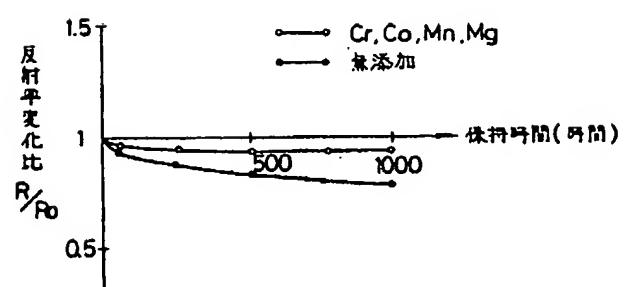
第 4 図



第 6 図



第 5 図



第 7 図

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.